

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XXVI

1984

№ 9

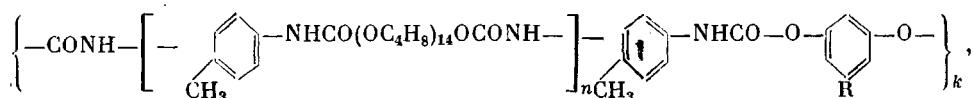
УДК 541(64+183.12)

### ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ ИОНОМЕРНЫХ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК К СТЕКЛУ

*Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Горичко Э. Я.,  
Бровко А. А.*

В последние годы появились работы в области исследований взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС), одним из компонентов которых является иономер, содержащий солевые группы различной природы [1–4]. Как известно, эти полимеры обладают хорошей адгезией к различным субстратам, однако, высокая степень гидрофильности затрудняет их использование в качестве покрытий. Комбинирование иономеров с полимерами другой природы, в частности, получение ВПС, одним из компонентов которых является иономер, вероятно, позволит получать покрытия, обладающие незначительной гидрофильностью и высокой адгезионной способностью, присущей иономерам. Адгезионные свойства таких покрытий можно регулировать в широких пределах, благодаря возможности изменять природу полимера, а также путем изменения соотношения компонентов в ВПС.

Систематическое изучение адгезионных свойств покрытий на основе иономерсодержащих ВПС в настоящее время отсутствует. В данном сообщении представлены результаты исследования полиуретановых ВПС, компонентами которых являлись полиуретан трехмерной структуры — продукт взаимодействия олигоокситетраметиленгликоля ( $M=1000$ ) с trimetilolpropantoluiulenдиизоцианатом и полиуретановые иономеры общего строения



где  $n=1, 2, 3$ ;  $\text{R}=-\text{COOLi}, -\text{COONa}, -\text{COOK}$ ;  $k$  — степень полиприсоединения.

Учитывая различия в модулях эластичности у иономеров при изменении их строения, а также зависимость значений модуля от состава ВПС, о величине адгезионной прочности изучаемых композиций судили по квазиравновесным ее значениям, определяемым на роликовом адгезиометре [5]. Гидрофильность покрытий и их поверхностное натяжение оценивали по методикам [6] и [7] соответственно. Толщину покрытия выбирали в пределах  $250\pm20$  мкм [8] с целью исключения влияния поверхности субстрата при измерении поверхностного натяжения покрытий. Остаточные внутренние напряжения, сохраняемые покрытиями после их отверждения на подложке из пружинной стали, оценивали по методике [9].

Результаты эксперимента, представленные в табл. 1, позволяют проследить за влиянием концентрации солевых групп в цепи изучаемых иономеров (при  $n=1, 2, 3$ ) на изменение квазиравновесной величины сопротивления отслаиванию покрытий от стальной, стеклянной, латунной и дюралевой поверхностей. Из приведенных данных следует, что увеличение концентрации солевых групп в структуре полимерной цепи (уменьше-

Таблица 1

**Влияние строения полиуретанового иономера на величину квазиравновесной адгезионной прочности покрытий к субстратам различной природы**

R	Квазиравновесная адгезионная прочность, Н/м											
	сталь			стекло			дюралюминий			латунь		
	$\frac{1}{n}$	n=2	n=3	$\frac{1}{n}$	n=2	n=3	n=1	n=2	n=3	n=1	n=2	n=3
-COOLi	81	52	40	67	42	31	52	40	21	75	55	48
-COONa	67	46	38	54	37	28	38	32	20	70	41	42
-COOK	52	47	22	50	49	30	31	27	16	47	40	25

Таблица 2

**Влияние концентрационного состава ВПС на изменение остаточных внутренних напряжений в покрытиях, а также их поверхностного натяжения**

Параметр	Значения параметра для									
	сетчатого полиуретана	иономера *	ВПС, содержащих иономер в количестве (вес. %)							
			0,5	1,5	5	7	20	30	40	50
Поверхностное напряжение покрытия, контактирующего при формировании с воздухом, $\sigma_s \cdot 10^{-3}$ Н/м	52,4	41,8	50,5	48,4	45,8	45,0	48,0	57,0	56,6	56,8
Поверхностное напряжение покрытия, контактирующего при формировании со стеклянной подложкой, $\sigma_s \cdot 10^{-3}$ Н/м	59,2	49,2	57,2	56,9	56,5	56,0	56,2	57,8	57,6	58,0
Остаточные внутренние напряжения, МПа	0,257	0,053	0,16	0,17	0,17	0,15	—	0,27	—	0,13

\* При R = -COOLi, n=2.

ние n) повышает адгезионную прочность иономерных покрытий для всех исследуемых подложек.

Поскольку заметное увеличение адгезионной прочности полимеров наблюдается лишь при значительной концентрации в их составе ионогенных групп, эти полимеры мало пригодны в качестве защитных покрытий из-за их высокой гидрофильности; однако в качестве одного из компонентов покрытия они, как показали экспериментальные результаты, могут быть успешно использованы.

На рис. 1 представлены типичные кривые изменения квазиравновесной адгезионной прочности покрытий на основе иономеродержащих ВПС от состава. Для ВПС, один из компонентов которой содержит солевые группы, обнаружены два экстремума — в области малых добавок каждой из составляющих. Экстремум на кривой изменения гидрофильности по концентрационному составу ВПС указывает на область концентраций, при которых иономерная компонента становится непрерывной фазой. Более высокая гидрофильность ВПС в области средних составов в сравнении с индивидуальными компонентами предполагает низкую плотность упаковки смесевых композиций в этой области концентраций.

Суммируя, приведенные выше, экспериментальные данные можно по-

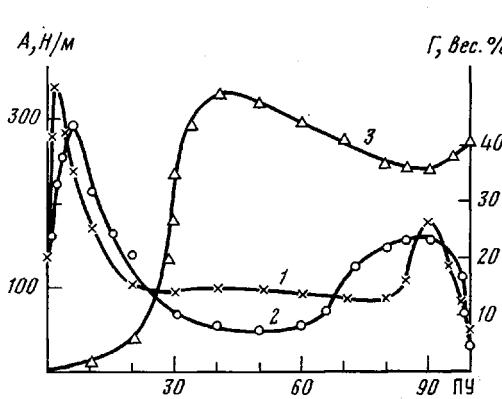


Рис. 1

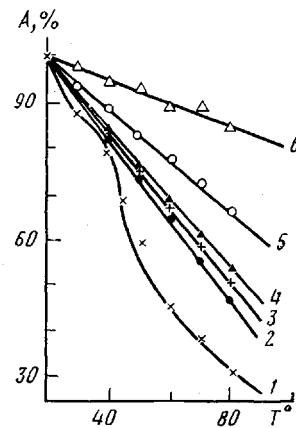


Рис. 2

Рис. 1. Влияние концентрационного состава ВПС на изменение квазиравновесной адгезионной прочности покрытий  $A$  (1, 2) и гидрофильности  $\Gamma$  (3) ВПС для полиуретанового иономера при  $R = -COOLi$  и  $n=2$  (ПУ - полиуретан)

Рис. 2. Влияние температуры и концентрационного состава ВПС на сохранение покрытиями их исходной адгезионной прочности  $A$  к стеклянной поверхности: 1 - полиуретановая компонента ВПС; 2-5 - ВПС, содержащие 2 (2), 5 (3), 7 (4) и 10 вес.% (5) иономера в полипропилене; 6 - иономерная компонента ВПС при  $R = -COOLi$ ,  $n=2$

лагать, что введение небольших добавок иономеров в состав сетчатого полипропиленана на стадии его формирования приводит к получению покрытий, адгезионная прочность которых превышает значения прочности адгезионного контакта индивидуальных компонентов. Такой синергизм адгезионной прочности для покрытий, формируемых по принципу ВПС, может быть обусловлен как перераспределением функциональных групп связующего на границе его контакта с подложкой, следствием чего является изменение поверхностного напряжения, так и изменением молекулярной подвижности компонентов покрытия как функции состава ВПС, следствием чего является изменение внутренних напряжений в процессе формирования покрытий. Все эти факторы, реализуясь в разной степени, в зависимости от природы компонентов, подложки, состава ВПС создают широкое многообразие свойств композиционных покрытий.

Анализ значений поверхностного напряжения индивидуальных компонентов ВПС, измеренного на поверхности, формирование которой происходило в контакте со стеклянной подложкой в сравнении с поверхностью, формируемой в контакте с воздухом, указывает на значительное влияние субстрата, приводящее к возникновению ориентационного слоя с более высоким значением поверхностного напряжения (табл. 2). При исследовании поверхностного напряжения у покрытий, получаемых по принципу ВПС, формируемых в контакте с воздухом для концентрационных составов иономерной компоненты до 10 вес.%, наблюдается экспоненциальное понижение поверхностного напряжения, обусловленное поверхностной активностью иономера по отношению к полипропилену. У ВПС тех же составов, формируемых в контакте со стеклянной подложкой, падение поверхностного напряжения невелико и достигает своего равновесного значения при введении 1,5 вес.% иономера. Такой характер изменения поверхностного напряжения у покрытий, формируемых в контакте со стеклянной подложкой, предполагает избирательную адсорбцию полипропиленана или ориентацию к поверхности субстрата полярных фрагментов полимерной цепи иономера.

Поскольку температурные зависимости адгезионной прочности индивидуальных компонентов по своему характеру существенно отличаются,

анализ температурных зависимостей изменения адгезионной прочности покрытий на основе ВПС от их концентрационного состава может быть рассмотрен как косвенное доказательство в пользу ориентации на поверхности субстрата полярных групп иономерной компоненты (рис. 2). Однаковый угол наклона температурных зависимостей адгезионной прочности для покрытий на основе ВПС с различным содержанием ионогенной компоненты (2,5 вес. %) указывает на достижение адсорбционного насыщенного поверхностного слоя при введении небольших добавок иономера. Такие концентрации иономера в составе покрытия не отражаются на их гидрофильности, позволяя получать покрытия с высокой прочностью адгезионного контакта и повышенной стойкостью к действию температуры.

Исследование остаточных внутренних напряжений, которые сохраняются в покрытии после его отверждения (через 10 дней), в зависимости от состава ВПС носит немонотонный характер (табл. 2). При малых концентрациях иономера (до 5 вес. %) в составе сетчатого полиуретана иономерная компонента — эффективная пластифицирующая добавка, позволяющая снизить внутренние напряжения покрытий в 1,5–2 раза. Скачкообразное изменение остаточных внутренних напряжений при введении 20–30 вес. % иономера в состав полиуретана и их более высокие значения в сравнении с индивидуальными компонентами ВПС указывают на незавершенность процессов фазового расслоения между компонентами системы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка, 1979. 159 с.
2. Sperling L. H., Michalakis E. N. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, N 12, p. 3811.
3. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Карабанова Л. В., Храмова Т. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 46.
4. Macknight W. J., Gaggart W. P., Stein R. S. J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1974, v. 45, p. 113.
5. Куксин А. Н., Сергеева Л. М. В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, с. 146.
6. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/Под ред. Воюцкого С. С., Панич Р. М. М.: Химия, 1974, с. 151.
7. Файнерман А. Е., Миньков В. И. В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, с. 29.
8. Куксин А. Н., Солтыс М. Н., Липатов Ю. С., Горичко В. В. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, № 15, с. 66.
9. Санжаровский А. Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1978. 183 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
25.I.1983

УДК 541(64+515+127)

#### ВЛИЯНИЕ СТАБИЛЬНОГО АЗОТОКИСНОГО РАДИКАЛА НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ СТЕПЕНЕЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Бугрова Т. А., Дьячков А. И., Ефимов А. Л.,  
Ефимов Л. И., Зубов В. П.

Ранее при изучении кинетики радикальной полимеризации, ингибираванной стабильными свободными радикалами, полагали [1], что при взаимодействии ингибитора с полимерными радикалами во время индукционного периода образуются неактивные продукты, которые не оказывают влияния на дальнейший ход полимеризации. В ряде работ [2–5] было экспериментально изучено влияние стабильных азотокисных радикалов на полимеризацию мономеров акрилового ряда в интервале глубины пре-